Archive of SID

الزامات و شرایط سامانه‌های پیرولیزی ضایعات پلیمری

علی اکبر جمالی
تهران- بزرگراه بابایی- دانشگاه امام حسین(ع)- دانشکده فنی و مهندسی
E-mail: jamalis5@gmail.com

چکیده
حجم روز افزون ضایعات پلیمری و مخاطرات آن‌ها از مهمترین معضلات و پیامدهای صنعت و محصولات نفتی بوده که به مساله روز جهانی مبدل شده است. همچنین صدمات و آلودگی‌های جبران‌ناپذیر ناشی از دفن، سوزاندن یا رهاسازی زباله‌های پلاستیکی، اهمیت بازیافت را بیش از پیش جلوه‌گر می‌سازد. با عمل بازیابی و بعضاً اعمال شیوه‌های امحاء پیرولیزی پسماندهای پلیمری و پلاستیکی به کمک سامانه‌های پیشرفته احتراقی علاوه بر کاهش آلودگی محیط زیست، ضمن برگشت مواد و بازتولید انرژی و تزریق آن به چرخه مصرف پتانسیل درآمدزایی قابل توجهی را عرضه می‌کند. گرچه روش‌های بازیابی به سه‌دسته عمده بازیافت مکانیکی، شیمیایی و نیز تولید انرژی الکتریکی و گرمایی تقسیم می‌شوند و تنها به عنوان نمونه در مورد پت انواع روش‌های هیدرولیز، الکلیز، آمینولیز... وجود دارد. اما آنچه در این مقاله مطرح است، پیرولیز ضایعات در محمل‌های مربوطه و ارائه برخی پیشنهادات می‌باشد. اولویت در مدیریت زباله‌های پلیمری و پلاستیکی مصرف دوباره، بازیافت مکانیکی، بازیافت شیمیایی، امکان حداکثر بازیافت انرژی به کمک سامانه‌های پیرولیزی و کوره‌های مرتبط و متعاقباً دسترسی به شیوه و روش صحیح دفن کردن آنها می‌باشد. در این کار با بررسی پارامترهای عملیاتی، برخی پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی داخل رآکتور، نواحی مختلف و رژیم های ممکن سیالیت مورد بررسی قرار می‌گیرد و در نهایت مطابق سیالیت، برخی جنبه‌های طراحی هیدرودینامیکی معرفی می‌گردد.

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

پیرولیز در واقع شکست پلیمرها در دمای بالا و شرایط غیر اکسیداسیونی است. پیرولیز که می‌توان آن را شکست پلیمری نیز نامید، روشی برای بکارگیری انبوه پلاستیک هایی است که هیچ گونه ارزش تجاری ندارند و در صورت عدم بازیافت به روش‌های دیگر تنها بایستی دفن شوند. هم اکنون در اکثر کشورها مقررات سختی جهت کاهش دفن زباله در نظر گرفته شده است.

امروزه با توجه به روند رو به تزاید تقاضا و الزامات حوزه های مختلف صنعتی و تغییر الگوهای مصرف متأثر از نیازهای روزافزون تجهیزات به لحاظ تحولات تکنولوژیک و کاربری‌های ویژه، با گذشت زمان بر محصولات پلیمری و پلاستیکی، به لحاظ حفظ امنیت و سلامت جامعه، دست‌اندرکاران کنترل محصولات، ناگزیر از امحاء یا بازیافت موجودی‌های قبلی می‌باشند. از طرفی نیز با توجه به افزایش بی‌سابقه گرد آمدن انواع زباله در زندگی شهری و تولید ضایعات در سایر کارخانجات صنعتی، تغییرات اساسی در کیفیت ارایه راه حل‌های کارا در بخش بازیافت و دفع را موجب شده است. ارائه طرح امکان‌سنجی بازیافت قطعات کامپوزیتی و محصولات پلیمری و پلاستیکی از سوی شرکت‌های پیمانکار منشأ خیر و برکت برای کلیه حوزه‌های کشوری بوده و راز این رهگذر شایسته است بخش‌های دولتی ادامه این فعالیت را مورد حمایت قرار دهند.

راه‌حل‌های مفید متناسب با شیوه‌های های ابتکاری، آماده‌سازی و جهت‌دهی تیم‌های تحقیق و گروه‌های اجرایی در مسیر انتخاب بهترین راه‌حل و سایر بررسی‌های عملی واقتصادی، ترسیم روند اجرا و چگونگی انجام آزمایشات روی نمونه و تست‌های مرتبط و نهایتاً استخراج طرح توجیهی در بررسی فرایند و روشهای بازیافت قطعات کامپوزیتی ضروری است. اندازه‌گیری کلاسیک پروژه ناظر بر سنجش کیفیت حوزه‌های عملکردی، هزینه وزمان، اولویت‌های برنامه‌ریزی و روند نظارت سالم و منعطف می‌باشدکه عملاً بازتاب عملکرد مجموعه عوامل ترسیم‌کننده نمودار جهت‌گیری پروژه و موفقیت آن است. انتخاب درست اولویت‌ها از یکسو، چشمی بر همسویی انتظارات دارد و از سوی دیگر مراقب تغییر در اهداف است. چنانچه تغییراتی آگاهانه و عالمانه در اولویت‌ها رخ دهد، شانس برای همگرایی، تمرکز و اجماع علمی بیشترشده و ارزش بالاتری را در مسیر موجودی و سرمایه‌های سازمان بوجود می‌آید. تفوق بر اداره امور، عملاً برتری بر مدیریت اطلاعات، ثبت سوابق و مدیریت مؤثر تغییرات است. نخستین قدم در مدیریت مؤثر تغییرات، آگاهی از بروز تفاوت‌ها در انتخاب فرایندها و روشهای اجرایی است. بررسی نتایج آنالیز حساسیت در تحلیل اقتصادی بازیافت مواد ضایعاتی ناکارآمد و مخل محیط زیست، نشان می‌دهد که با افزایش حداقل نرخ بازده انرژی مقدار ارزش فعلی خالص این پروژه‌ها با شدت زیاد کاهش می‌یابد. همچنین با انتخاب اصلح روش، به علت هزینه ناچیز جاری فرایند و عملیات واحد صنعتی، جریانهای نقدینگی مثبت قابل توجه بوده و بلافاصله اندکی بعد از بازفرآوری و اعمال تغییرکاربری‌ها مزیت مالی حاصل شده و از حیث ارزشی جایگاه ویژه‌ای دارد. اگر چه معیارهای بشردوستانه دیگری ضامن اجرایی‌ترشدن این گونه طرحها می‌گردد؛ لیکن با حفظ سلامت محیط زیست؛ پارامترهای اقتصادی حساسیت کمتری می‌یابد و در نوع خود مستلزم توجه خاص است.

ضایعات در معنای عام زباله‌های خطرزایی است که با عملی‌شدن تحقیقات و فرایند بازفرآوری، می‌توان محیط‌زیست را از وجود آنها پاک کرد و از ورود فاکتورهای بی رقیب و قدرتمند در محیط جلوگیری بعمل آورد که این مسیر اغلب اجازه فعالیت و یا تداوم حیات در موجودات زنده را به حداقل می‌رساند. با نگرش و امید بازگرداندن ضایعات کامپوزیتی به چرخه مصرف، ارایه مدل تصمیم‌گیری چند معیاره برای انتخاب اصلح روش‌های بازفراورش با اهمیت بوده و اصولاً تعیین‌کننده مسیرهای موفقی‌است که با بررسی آنها و رعایت فاکتورهای خاص اثرگذار و سایر متغیرهای پارامتریک حتی می‌توان آنها را در مقیاس و نسبت‌های قابل پذیرشی در صنایع دیگر بکار برد.

بازیابی و کاربرد مجدد

با توجه به تنوع روش‌ها و الزام رعایت ملاحظات اقتصادی بازیافت قطعات کامپوزیتی، در انتخاب فرایند باز فراورش توجه ویژه به نکات ذیل حائز اهمیت است:

www.SID.ir

Archive of SID

- قبل از انجام فرایند بازیافت، با ارزش‌ترین ماده حاصله ناشی از بازیافت شناسایی و به منظور انتخاب روش در نظرگرفته شود.
- در فرایندهای بازیافت، حد انرژی پتانسیل اتصال یونی اجزاء رعایت گردد.
- از انتشار هر عامل که باعث نزول و کاهش خواص استاتیک و دینامیک اجزاء می‌شود؛ جلوگیری به عمل آید.
- از غیریکنواختی و بروز خواص ناهمگنی خودداری گردد. فرایند باید طوری باشدکه منجر به یک آمیزه یا محصول یکنواخت گردد.
- حفظ ترکیب الیاف بدون کاهش طول و تغییر شکل پلاستیکی باشد و استحکام مکانیکی حفظ گردد.
- سهولت و باز عمل‌آوری و امکان اصلاح سطح الیاف بازیافت شده محقق باشد.
- کارآیی مواد بازیافتی بازنگری شده و چسبندگی الیاف و ماتریس درکاربری بعدی تأمین شده باشد.
- قطعات خردشده همچنان قابل استفاده به عنوان تقویت‌کننده در کاربردهای بعدی باشد.
- جدایی فازی در شبکه جامد یونی مواد ایجاد نگردد و حداقل نابجایی صورت گیرد و مهاجرت به سطح درحداقل باشد.
- امکان برخورداری از خواصی چون پراکنده‌سازی، چسبانندگی، تعدیل‌کنندگی ویسکوزیته، کمپلکس‌دهندگی و پایدارسازی امولسیون‌ها و سایرکاربردهای صنعتی حاصل آید.
- صرفه اقتصادی در انتخاب روش‌ها مدنظر باشد.

ترتیب گزینشی شیوه‌ها

در فرایندهای بازیافت به دلیل امکان دسترسی به مواد با ارزش، رعایت حفظ ساختمان کریستالی و شبکه فضایی اجزای کامپوزیت با اهمیت می‌باشد. دراین شرایط می‌بایست تا آنجا که مقدور است؛ صفحات و جهات کریستالوگرافی مواد تشکیل‌دهنده نسبت به شرایط ابتدایی بدون تغییر مانده وحد انرژی پتانسیلی اتصالات یونی واشتراکی اجزاء حفظ گردد. شیوه های ذیل به ترتیب برای دفع و یا بازیافت قطعات کامپوزیتی پیشنهاد می گردد:

- جداسازی به روش ایجاد حرارت موضعی و تمایل به شکست زنجیره های ماتریس
- جداسازی ماتریس و الیاف به روش حلال قابل بازیافت و برگشتنی
- جداسازی به روش تابش امواج الکترومغناطیس توأم با تزریق مواد جاذب امواج مانند دوده و الکل‌ها به ویژه اتانول
- جداسازی به روش تابش امواج ماکروویو در محدوده فرکانسی و چگالی مؤثر انرژی
- شکست حرارتی و ملکولی در دمای پایین و پیرولیز کنترل‌شده
- اتخاذ روش مکانیکی و آسیاب‌کردن به هدف تهیه پودر و یا برشهای با ابعاد ریزً بعنوان تقویت‌کننده درکامپوزیتهای ذره‌ای و یا تولید SMC
- سوزاندن و متعاقب آن پودرکردن محصول پیرولیز، سودمند برای مقاصد فیلری و تقویت‌کنندگی
- کاربرد در کنار سایر سوختهای فسیلی و امکان حداکثر بازیافت انرژی با اعمال ملاحظات و مدیریت انرژی در سامانه‌های احتراقی
- قرارگرفتن درانتهای چرخه حیات، دفع ضایعات وکاربرد صرفاً به عنوان سوخت در صنایع بدون ملاحظات خاص در بهره‌وری انرژی
- تخریب شبکه جامد یونی اجزاء کامپوزیت با روش شیمیایی و تجزیه حرارتی ناشی از واکنش

در انتخاب روش‌ها شیوه‌های تلفیقی نیز می‌تواند در نظر باشد که در این مورد تیم تحقیقی باید نقاط قوت و ضعف ناشی از بکارگیری روش‌های ترکیبی مختلف را جستجو و گزارش نماید.

تجهیزات، مواد و ابزارها

مواد مصنوعی مختلط را می‌توان به کمک زینتر، قرار دادن اجزاء پرکننده و الیاف در مواد سنتتیک، پرکردن اجسام متخلخل و روشهایی از این قبیل بدست آورد. شکل فازهای موجود در مواد مختلط بسیار گوناگون است. به عنوان ساده‌ترین حالت می‌توان از فرمهای کروی، میله‌ای و صفحه‌ای نام برد. نوع و شکل بوجود آمده بستگی به نسبت حجم هریک از فازها و چگونگی طبیعت سطوح تماس آنها بخصوص از لحاظ خاصیت یکنواختی و غیر یکنواختی در جهت دارد. حفظ شرایط فوق دارای اهمیت اساسی و صرفه اقتصادی است. از آنجا که عملیات ماشین‌کاری و برش قطعات کامپوزیتی اغلب ابزارهای عملیاتی را با مشکلات عدیده فنی و تکنیکی

www.SID.ir

Archive of SID

روبرو می‌کند. متناسب با انتخاب هر فرایند، هر روش ناگزیر به تبدیل در ابعاد کوچکتر قطعات بوده و احیاناً در مواردی دسترسی به پودر و در برخی از موقعیتها، به هنگام استفاده از آنها به عنوان فیلر و عامل پرکننده، مش‌بندی و دسته‌بندی اجزاء ضرورت می یابد.
اصولاً با توجه به پیچیدگی دستگاههای قابل استفاده در فرایندهای فوق‌الذکر، اغلب آنها با برچسب کاربری ویژه بوده و اصولاً گران قیمت هستند. اره‌گردان، تجهیزات برشی، آسیابهای چکشی، غلتکی، اسکرابرها و فیلترهای گاز، جداکننده‌های جامد (چرخشی)، سپریتورهای سیکلونی، مخلوط‌کن‌های پیچی، اکسترودرها، حمام حلال، ستونهای تقطیر، راکتورهای خودکنترلی PFR, CSTR، محفظه‌های ذوب، اتوکلاو، کوره ها، فایرهیترهای پیرولیز، تجهیزات تابش امواج الکترومغناطیس، دستگاههای پروسسی کارآمد در فرایند‌دهی مجدد متناسب با نیاز، تامین افزودنی‌ها و سایر مواد با توجه به انتظارات عملی شامل گزینش اجزا خاص، تشکیل نقطه آزوتروپ، و خاصیت انتخابگری برای حلال ها... مستلزم صرف هزینه‌های فراوانی است که ضرورت دارد؛ در انتخاب شیوه عنایت و احیانا امکان اجرا و اقتصادی بودن طرح مورد توجه باشد. در اینجا ضروری است توسط تیم تحقیق گزارش تکنیکی مشخصی ارائه و نسبت به تنظیم مستندات فنی و نقشه های اجرایی اقدام گردد.
در تنظیم مستندات رعایت ضوابط، استانداردها و معیارهای فنی ضروری بوده و ضمن ذکر مآخذ در هر مورد توسط ارجاع در متن قابلیت بهره‌برداریهای بعدی محقق گردد و به هرحال درگزینش هر شیوه، استحکام محتوایی در دسترس و تضمین شده باشد.

باند یونی ابتدایی‌ترین نوع پیوند است که سبب اتصال عناصر مختلف به یکدیگر می‌شود. در روشهای شیمیایی بازیافت کامپوزیتهای ترموست، به دلیل تخریب شیمیایی شبکه‌های جامد یونی اجزاء کامپوزیت که اغلب ناشی از انجام واکنش اتصالات استری (پلی استر اشباع با مواد نوکلئوفیل) مثل KOH، هیدرازین یا اتانول‌آمین‌هاست وصرفاً به لحاظ سینتیک واکنش وحضور مواد نوکلئوفیل در انتهای فرایند خنثی‌سازی، نتیجه واکنش منجر به تولید آب آلوده می‌شود لذا بمنظور فایق‌آمدن به آن هزینه‌های سرباردیگری در پی می‌یابد و در راستای کاهش آثار نامطلوب زیست محیطی صرف می‌گردد؛ تحمیل اقتصادی این نکته مهم بوده و نیز مشکلات هزینه‌ای استقرار تجهیزات و فرایند شیمیایی عملیات واحد صنعتی چون جذب و تقطیر، تصفیه فاضلابها و پسابهای حاصله، واقعیت دیگری است که به نظر می‌رسد استفاده از این روش در اولویت‌های بعدی کار بازیافت باشد.
مدول الاستیکی و مقاومت حرارتی پایین مواد مصنوعی پلیمری یکی از عوامل محدودکننده کاربرد آنهاست؛ زیرا که با افزایش درجه حرارت خواص مکانیکی (مانند مدول الاستیکی و حد تسلیم) به اندازه قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و از طرفی درجه حرارت بالا سبب تجزیه زنجیره‌های ملکولی از یکدیگر می‌شود. لذا در راستای دفع سریع و خلاصی از محدودیتهای زیست‌محیطی، تجزیه مواد آلی در دمای بالا بدون حضور اکسیژن در راکتورهای گردان صورت می‌گیرد و در این میان دسترسی به سازوکار شکست ملکولی کامپوزیتهای ترموست و مکانیزم پیرولیز، یک روش اقتصادی است. بازیافت و استخراج ۷۰ ٪ مواد جامد تولیدشده از فرایند پیرولیز (کربنات کلسیم و الیاف شیشه) و محصول آسیاب‌شده آن به عنوان فیلر و جزء تقویت‌کننده راه حل بی دردسری است. فقط در اینجا کافی‌است گازهای حاصل پس از عبور از فیلتر و تمیزشدن به محیط هدایت شوند. مضافاً اینکه در فرایند پیرولیز علاوه بر دستیابی به شرایط فوق، مسیر مصرف قطعات، عملاً به عنوان سوخت بوده و انرژی حاصل از تجزیه مواد در دمای بالا را می‌توان در شرایط امکان بازیافت حداکثرانرژی در صنایع بکاربرد و حتی گازهای داغ باقیمانده از آن را نیز در عبور از احیاگرهای دوار، ژانگستروم‌ها، ریژنراتورهای حرارتی و پیش‌گرمایش‌گرهای هوای کوره استفاده نمود.

گرچه مواد سنتتیک پلیمری از پایداری مناسب حرارتی و شیمیایی در برخی محدوده‌ها برخوردار است؛ لیکن نوع مناسبتری از پیرولیز در دمای پایین‌تر زیر۲۰۰درجه سانتیگراد وجود دارد که در قیاس با دمای۹۰۰-۷۵۰درجه سانتیگراد، به مدد وجود واکنش کاتالیستی توأم با حرارت، منجر به جداشدن رزین از الیاف تقویت‌کننده شده و بدین دلیل افت کمتری در خواص الیاف مشاهده می‌شود. از آنجا که ملاحظات زیست‌محیطی و زمینه‌های تأمین انرژی برای توسعه پایدار در قرن ۲۱، چالش‌های پیش روی دولت است و از سوی دیگر؛ بازیافت انرژی از ضایعات کامپوزیتی انتهای چرخه حیات در قطعات ناکارآمد صنعتی است، امکان و پتانسیل کافی برای اخذ انرژی از ضایعات کامپوزیتی وجود دارد. مشروط برآنکه مواد ثانویه موجود در آنها موجب کاهش انرژی حرارتی انها نشود. از آن جهت که قطعات کامپوزیتی عمدتاً مواد مرکب پلیمری است و اساساً هزینه‌ای متوجه جداسازی سایر بخش‌های فرعی و تشکیل‌دهنده همچون فلزها و... نمی‌شود؛ از این منظر عمل سوزاندن، مناسب‌ترین روش بوده و کم هزینه‌ترین شیوه دفع مواد ضایعاتی است.

www.SID.ir

Archive of SID

چون قطعات کامپوزیتی، اغلب حاوی پرکننده و مواد معدنی دیگری هستند؛ محصول ناشی از سوختن‌های سریع در دمای بالا و رزین موجود به جسمی شکننده تبدیل شده و همچنان شکل اولیه خود را حفظ می‌کند. لذا در این‌صورت چرخه تبدیل قطعات بزرگتر به بخشهای کوچکتر، مستلزم بکارگیری دستگاههای خردکننده می‌باشدکه هزینه اقتصادی این بخش نیز باید در نظر گرفته شده و برآورد گردد. خواص الیاف استحصال‌شده در دماهای بالا، گاهی به کسرکوچکی از محدوده ویژگی‌های اولیه خود نایل می‌آیند که در این شرایط عملاً نقش و ارزش کاربردی خودرا از دست می‌دهند. در این زمینه صرفاً توجه به نکات زیست‌محیطی اهمیت می‌یابد و نیز بدلیل امکان تجزیه شیمیایی و تخریب حتمی شبکه‌های جامدیونی مواد، بکارگیری آنها به عنوان سوخت، تنها گزینه مناسبی است؛ لیکن برخلاف تصور عده‌ای استفاده از آنها در کوره‌های ذوب فلزات بویژه ذوب آهن؛ به علت احتمال تغذیه اجباری و ناخواسته کربن به آهن؛ کارکرد انتخابی تبدیل به فولاد را درحداقل قرارداده و اصولاً فازهای آستنیتی و مارتنزیتی را به نحوی دستخوش تغیر قرار داده که تمایل تبدیل نامطلوب شمش به چدن را افزایش می‌دهد که شانس استفاده از آنها را به حداقل می‌رساند. لیکن از طرفی چون الیاف شیشه دارای ارزش حرارتی مناسب بوده و به عنوان کاربری سوختی، در حکم برش انرژی‌زا می‌باشد؛ به لحاظ تشابه شیمیایی با مواد سازنده سیمان، استفاده این قطعات در محفظه‌های احتراقی کوره‌های سیمان مناسب‌تر بنظر می‌رسد. لذا برای دستیابی به فضای مصرف مؤثرتر ضایعات به عنوان سوخت در این بخش، به دلایل فنی محدوده مصرف و پریود استفاده از آن باید مورد توجه باشد.

در هنگام استفاده مجدد بهترین شیوه بازیافت، تحصیل الیاف به طولهای هرچه بیشتر دارای اهمیت است. لذا از آنجا که دخالت واکنش شیمیایی باعث تخریب الیاف می‌شود؛ در مسیر بهره‌گیری از قطعات کامپوزیتی ذاتاً انتخاب این روش، مقرون به صرفه نخواهد بود. لذا فرایندها بایستی طوری طراحی شوند که الیاف ازرزین جدا شده، بی‌آنکه صدمه‌ای به نسوج الیاف وارد آید. با این نگرش، تابش امواج الکترومغناطیس و القاء امواج ماکروویو این ویژگی را به همراه دارد. در اینجا تجهیزات تابشی مهارشده و امواج در محدوده مشخص فرکانسی و انرژی، نیازمند مطالعه بیشتر میدانی بمنظور افزایش بازدهی گسیلندگی، شارش و هدایت امواج می‌باشد. اگرچه تجهیز فضای آزمایش و فرایند جداسازی ناشی از این روش، با حداقل دستگاه صورت میگیرد؛ لیکن دسترسی به یک موقعیت یکه و واحد عملیاتی و اجرایی، حفظ شرایط یونیک فنی و سرمایه‌گذاری ویژه‌ای را طلب می‌کند.

سنجش پتانسیل و ارزیابی دستگاه‌های اجرایی از بعد قابلیت انجام امور فنی و بهره‌برداری و از طرفی انتخاب محل برای استقرار تأسیسات دفع ضایعات کامپوزیتی، استفاده مجدد، دفن و یا بازیافت متناسب با طبیعت روشهای مختلف دفع، دارای اهمیت ویژه‌ای است که موفقیت این حرکت مستلزم دانش، تأمل هوشمندانه و توجه بیشتر است. بنابراین در حاشیه تحقیقات میدانی، تدوین مجموعه پیشنهادات و ترسیم ماتریس فرصتها و تهدیدات همسنگ با بکارگیری هر روش است. در این مسیر، ارائه سازوکار و راهکارهای مناسب برای کاهش هزینه و زمان اجرای عملیاتی طرح و سهولت در امر بهره‌برداری مزید انتفاع خواهد بود. راه حلهای مفید متناسب با شیوه‌های های ابتکاری، آماده‌سازی و جهت‌دهی تیمهای تحقیق و گروه‌های اجرایی در مسیر انتخاب بهترین راه‌حل و سایر بررسیهای عملی واقتصادی، ترسیم روند اجرا و چگونگی انجام آزمایشات روی نمونه و تست‌های مرتبط و نهایتاً استخراج طرح توجیهی در بررسی فرایند و روشهای بازیافت قطعات کامپوزیتی و محصولات پلاستیکی و پلیمری ضروری است.

پلاستیک ها حاوی انواع مواد بسیار سمی بوده و به مرور زمان این مواد از آن ها دفع شده و با انتشار در خاک، موجب آلودگی شدید خاک و آب های زیرزمینی می گردند. از جمله این مواد می توان به آنتیموان، کادمیوم، سرب، روی، کروم، فتالئات و ترکیبات کلر و برم اشاره داشت. سوزاندن Incineration زباله‌ها نیز بسیار خطرناک می باشد. همراه با سوزاندن ضایعات پلاستیک، انواع گازهای سمی کلره، انیدرید سولفوره، دیوکسین ها، مونو اکسید کربن و دی اکسید کربن وارد جو می شود.این ضایعات برای مدت های مدید در خاک باقی می‌مانند. و سبب به هم خوردن اکوسیستم ناحیه می‌شوند. پلاستیک‌ها بسیار متنوع اند. از نگاهی دیگر پلاستیک ها به دو نوع تمیز Pre-Use و ضایعاتی Post-Use تقسیم کرد. پلاستیک‌های ضایعاتی آنهایی هستند که عمر مصرفی خود را گذرانده‌اند. اما پلاستیک‌های تمیز از ضایعات تراش، برش... بدست می‌آیند و هنوز مورد مصرف قرار نگرفته اند. بطری های پلاستیکی، فیلم های پلاستیکی مانند انواع مشمع، فوم پلاستیکی مانند EPS (پلی استایرن گسترش یافته)، پلاستیک قابل انعطاف مانند روکش کابل و سیم متشکل از پلیمرهای گوناگون، ضایعات الکتریکی و الکترونیکی از انواع پلاستیک های می‌باشند.

www.SID.ir

Archive of SID

روش‌های بازیابی به سه دسته بسیار متنوع بازیافت مکانیکی و شیمیایی، تولید انرژی الکتریکی و گرمایی و بازیافت شیمیایی تقسیم می شوند. تنها در مورد پت انواع روشهای هیدرولیز، الکلیز، آمینولیز،... وجود دارد. اما آنچه مورد نظر این تحقیق است پیرولیز ضایعات می باشد. بازیابی انرژی دریافت انرژی الکتریکی و گرمایی از طریق سوزاندن زباله است و علیرغم آلودگی بسیار همچنان درصد بالایی را به خود اختصاص می‌دهد. طبق آمار سال ۲۰۰۶ در اروپا ۵۰٪ کل پلاستیک ها مورد بازیابی قرار گرفته است. از این مقدار ۱۹/۷٪ به طور مکانیکی، ۰/۶٪ شیمیایی و ۳۰/۳٪ جهت تولید انرژی سوزانده شده است و ۵۰٪ ضایعات دفن گردیده است. طبق آمار مؤسسه مدیریت ضایعات پلاستیک در سال ۲۰۰۴ در کشور ژاپن، ۱۵٪ ضایعات مورد بازیافت مکانیکی و ۳٪ مورد پیرولیز و ۳۴٪ مورد بازیابی انرژی قرار گرفته است. ۴۵٪ ضایعات نیز سوزانده و دفن شده است. اولویت در مدیریت زباله پلاستیکی مصرف دوباره، بازیافت مکانیکی، بازیافت شیمیایی، بازیابی انرژی و دفن کردن است. روش های مکانیکی عمدتا شامل جداسازی، شستشو، خردایش، ذوب و قالب گیری مجدد است. جداسازی از پر هزینه‌ترین مراحل می باشد. جدایش پلاستیک‌های گرمانرم و گرماسخت، جدایش پت و پی‌وی‌سی اقدامی پر هزینه است. شستشوی ضایعات به منظور حذف انواع ناخالصی‌ها نظیر جوهر، کاغذ، قطعات فلزی، نمک های آلی و معدنی و برچسب ها صورت می‌پذیرد.

هر چند بازیافت مکانیکی نیز در جای خود لازم و ضروری است. اما بایستی توجه داشت پلاستیک‌هایی که به این روش بازیافت می‌شوند، خواص مکانیکی و فیزیکی مناسبی از خود بروز نداده و کاربرد محدودی دارند. هم چنین با توجه به تجارب دیگر کشورها، تنها ۲۰درصد پلاستیک‌های قابل بازیافت به روشهای مکانیکی می‌باشند و مشکل ۸۰٪ پلاستیک‌ها به قوت خود باقی است. پیرولیز می‌تواند به عنوان راه حلی برای بازیافت انبوه پلاستیک‌هایی که هیچگونه ارزش تجاری ندارند و در صورتی که به هیچ روش دیگری قابل بازیافت نباشند تنها بایستی دفن شوند، مورد توجه قرار گیرد. از برنامه‌های دیگر می‌توان به تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر Bio-Degradable و نور- تخریب‌پذیر Photo-Degradable اشاره کرد. در پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر که از طریق میکروارگانیسم ها قابل تجزیه‌اند از مواد غیر نفتی نظیر نشاسته ذرت و ... استفاده می‌شود و در پلاستیکهای نور تخریب پذیر، پیوندها با دریافت نور خورشید شکسته می‌شوند. تجربه موفقی از بکارگیری در استرالیا و سوئد گزارش شده است، نمونه‌ای از پلاستیک های‌نور تخریب پذیر موجودند که تجزیه آنها تنها سه هفته به طول می‌انجامد.

واکنشگاه پیرولیزی

پیرولیز در واقع شکست پلیمرها در دمای بالا و شرایط غیر اکسیداسیونی است. پیرولیز که می‌توان آن را شکست پلیمری نیز نامید، روشی برای بکارگیری انبوه پلاستیکها و پلیمرهایی است که هیچگونه ارزش تجاری ندارند و در صورت عدم بازیافت به روش‌های دیگر تنها بایستی دفن شوند. هم اکنون در اکثر کشورها مقررات سختی جهت کاهش دفن زباله در نظر گرفته شده است.
امکان بکارگیری ضایعات بدون نیاز به جداسازی و یا حتی زدودن انواع آلودگی ها نظیر روغن، چسب ها، جوهر، نمک های معدنی... پیرولیز را به فرآیندی اقتصادی و قابل توجه تبدیل کرده است. هزینه های جداسازی و آماده کردن ضایعات خود به تنهایی عامل غیر ممکن بودن بازیافت این ضایعات از روش های دیگر است. حتی گرمانرم و یا گرماسخت بودن پلاستیکها نیز که در روشهای دیگر بایستی در نظر گرفته شود، اهمیتی ندارد. از سویی دیگر با توجه به قیمت نفت و فراورده‌های آن، امکان تولید انواع سوخت گاز و مایع، مونومرها، و دیگر مواد شیمیایی ارزشمند از ضایعاتی غیر قابل بازیافت، پیرولیز را به فرآیندی جذاب در اکثر نقاط جهان مبدل کرده است. پیرولیز را نمی‌توان با سوزاندن ضایعات یکی دانست. همراه با سوزاندن ضایعات صدها ماده سمی از قبیل دیوکسین ها، منوکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و محصولات آلی اکسیژن دار تولید می‌شوند و شرایط کنترلی بسیار دشواری دارند. اما در پیرولیز هیچ نوع محصول سمی یا مخرب تولید نمی‌گردد و نیز بازده حرارتی این روش بالاتر است.

محصولات پیرولیز بسته به نوع خوراک و شرایط عملیاتی متغیر می باشد. پیرولیز در رآکتورهای مختلف و در بازه‌های متنوع دما، فشار و زمان اقامت امکان پذیر می باشد. استفاده از پیرولیز جهت تولید سوخت و به خصوص گاز را گازی کردن Gasification و تولید مواد سنگین نظیر واکس‌ها، آروماتیک‌ها و روغن را مایع کردن Liquifaction می‌نامند. بازده تولید سوخت گاه تا ۸۰ درصد امکان پذیر است. حتی در پیرولیز تحت خلأ و دمای پایین، سوخت بدست آمده می‌تواند مشابه دیزل، کروزن و بنزین باشد. سوخت دیزل بدست آمده سولفور کمی دارد و خواص آن مشابه سوخت تولیدی در پالایشگاه می‌باشد. با توجه به این که سولفور در

www.SID.ir

Archive of SID

سوختهای دیزل در دسترس معمولاً بیش از حد مجاز استانداردهای جهانی است، سوخت دیزل تولید شده ارزش ویژه ای دارد. البته خواص سوخت به علت وجود مقادیر بسیار فعال اولفین‌ها که از شکست PS و PE بدست می آید، متغیر است.

مشخص کردن بازده انتقال حرارت، چگونگی اختلاط، زمان اقامت مواد خوراک و محصولات و نحوه خروج مواد در گرو انتخاب رآکتورهای متنوع است. کوره چرخان (Rotary kiln)، از میان راکتورهای موجود، کم هزینه‌ترین راکتور از نظر سرمایه گذاری می-باشد. اما به علت عدم امکان کنترل مناسب دما و وجود گرادیان دمایی قابل توجه در طول شعاع، محصولات آن در یک دوره عملکردی بسیار متنوع و نامطلوب می باشند. هزینه های عملیاتی بالا به نسبت کیفیت محصولات، زمان اقامت طولانی، عدم امکان تخلیه کربن و نشست آنها بر دیواره راکتور، عملاً این نوع راکتورها را جهت پیرولیز نامناسب ساخته است. عدم امکان حذف چند اتمی‌ها نظیر هالوژن‌ها و نیز عدم امکان خوراک‌دهی در غیاب هوا (بسته نبودن سیستم) از معایب این روش به شمار می روند.

منقطع (Batch)، سیستم‌های منقطع نیز عموماً دچار مشکلات مکانیکی هستند. از جمله معایب این سیستم ها مشکلات خروج ضایعات و باقی مانده، دوده زایی و نشست رسوب روی سطوح مبدل های حرارتی، خوردگی و مسدود شدن کنداسورها با مواد محصول می باشد. از این رآکتورها تنها در مقیاس آزمایشگاهی استفاده می شود. شکل۱ یک نمونه رآکتور منقطع را نشان می‌دهد.

پیوسته: در میان سیستم‌های موجود، رآکتورهای پیوسته همزن‌دار و بستر سیال بیش از دیگر کاربردها کاربرد صنعتی یافته‌اند. شکل۲، شمای کلی یک فرآیند پیوسته را نشان می‌دهد. شکل بیضوی انتهای راکتور فرصتی فراهم می‌آورد تا همزن در ارتفاع پایین‌تری قرار بگیرد و از این طریق عملکرد راکتور بر روی مواد ویسکوز بهتر بوده و نیز امکان نشست رسوبات و دوده به حداقل خواهد رسید. هم چنین ضایعات جامد می‌توانند در مرکز آن جمع شوند. حجم این راکتورها معمولا در محدوده ۲۰-۳ متر مکعب می‌باشد. در مورد راکتورهای بزرگتر، وجود مبدلهای حرارتی در راکتور ضروری می‌باشد. اما سطوح لوله‌های مبدل حرارت به راحتی دچار پدیده‌های نشست رسوبات و دوده می‌گردند. به جهت امکان بالارفتن فشار گاز های فرآیندی بایستی روی رآکتور شیر اطمینان موجود باشد. ترجیحاً به جای فشار اتمسفریک سعی می‌شود فشاری در حد خلا بکار گرفته شود. زیرا در حالت خلأ زمان اقامت بسیار کم شده و به علاوه بر افزایش ظرفیت واحد، سبب حداقل شدن واکنش‌های جانبی و ثانویه می‌گردد. در مسیر محصولات کندانسور تعبیه می‌گردد و طراحی آن از قسمت های مورد توجه فرآیند می باشد.

از موفق ترین نمونه‌های پیرولیز صنعتی پیوسته می‌توان به فرآیندهای ترمو فیول و اسموداشاره کرد. هر دو فرآیندهای کاتالیستی هستند که عمده محصولات آنها دیزل، بنزین و ال. پی. جی. می‌باشد. علی رغم مزایای سیستم از جمله دمای پایین فرآیند و یکنواختی آن، هزینه کم سرمایه گذاری نسبت به ارزش محصولات، دوده زایی بسیار کم و خروج پیوسته ضایعات، مسائل مربوط به تامین و به کارگیری کاتالیست، این فرآیندها را با مشکلاتی روبرو ساخته است. جدول۱، لیست انواع پایلوت در بخشهای کشور ژاپن را که در آنها از فرآیند ترموفیول استفاده می‌شود نشان می‌دهد. فلوشیت فرآیند ترموفیول شکل۳ ارائه شده است.

بستر ثابت: این راکتورها نیز به جهت تبدیل بسیار بالا و محصولات مطلوب مورد بررسی قرار گرفته اند. البته این رآکتورها معایب فراوانی دارند که استفاده از آنها را جهت پیرولیز نا مناسب ساخته است. از جمله این معایب می توان به موارد زیر اشاره کرد. عدم قابلیت کنترل دما و وجود گرادیان دمایی بسیار شدید داخل راکتور که علاوه بر امکان ایجاد نقاط داغ امکان زینترینگ بستر را نیز فراهم می سازد، مشکلات تأمین حرارت و نیاز به مبدل‌های بزرگ، عدم امکان تغییر در پارامتر های رآکتور به نحوی که هر تغییر نیازمند طراحی یک رآکتور جدید می‌باشد، هزینه ی آن بالا بوده و امکان به کارگیری کاتالیست در آن محدود است. علاوه بر این به علت مشکلات حرارت دهی و کنترل دما ساخت آن در ظرفیت های بالا غیر ممکن است.

اکسترودر، از این راکتورها در مواردی که خوراک اولیه بسیار نا همگون باشد، می توان بهره برد. این راکتور ها عملیات شکست را با حرارت دهی و فشار مکانیکی به پیش می‌برند. از مزایای قابل توجه این راکتورها امکان تبدیل مخلوط پلاستیک های هتروژن به مخلوطی هموژن و منظم می باشد. به همین جهت معمولاً از آنها به عنوان یک دستگاه آماده ساز استفاده می شود.

بستر سیال، امکان دستیابی به محصولات ارزشمند در فرآیندهای پیوسته و طولانی مدت به همراه اختیار در به کارگیری کاتالیست یا عدم آن علاوه بر امکان ایجاد درصد تبدیل بالا، سرعت بالای انتقال حرارت و جرم و زمان اقامت کوتاه از وجوه برتری این رآکتورها می‌باشد. در حالی که زمان اقامت برخی رآکتورها ممکن است ۲۰ دقیقه یا بیشتـــر باشد، زمان اقامـــت این رآکتورها در حد چند

www.SID.ir

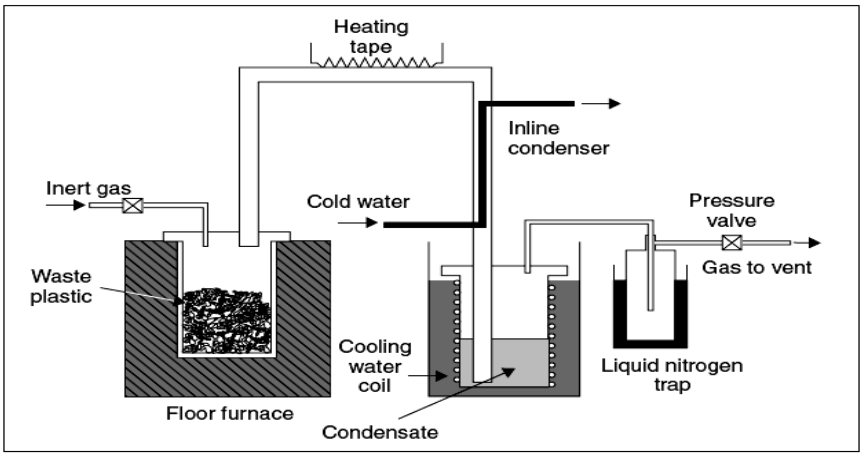
Archive of SID

ثانیه می‌باشد. همچنین این رآکتورها را.می توان به آسانی درزبندی کرد. این راکتور ها به دو نوع BFB با کاربرد بیشتری در مقاصد صنعتی و CFB تقسیم می‌شوند. هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری آنها پایین بوده و در مقیاس‌های بزرگ و کوچک توجیه پذیرند.
یک نمونه پیرولیز صنعتی با ظرفیت ۴۰۰ تن در سال با رآکتور BFB در فرآیند موسوم به بی پی کمیکالز توسط صنایع بی‌پی‌گرنج موث در کشور انگلیس به ثمر رسیده است. در این فرآیند مخلوط ضایعات در غیاب اکسیژن به کار گرفته می شود. فرآیند در دمای پایین (500’C) و اتمسفر خنثی نیتروژن یا گازهای پیرولیز صورت می‌گیرد. در بستر رآکتور از شن استفاده شده و حرارت لازم توسط لوله‌های حرارتی تأمین می‌گردد. گازهای حاصل از پیرولیز جهت حذف شن، ناخالصی‌ها و کربن وارد سیکلون می شوند و از اکسید کلسیم جهت حذف اسیدکلریدریک استفاده می‌کنند.

بحث و نتیجه‌گیری

باید در نظر داشت که با وجود نواقص اطلاعات آماری از مقدار و چگونگی زباله، ضایعات از پتانسیل بسیار بالایی جهت بازیافت برخوردار است و این محاسبه با فرض افزایش تنها ۳درصد در جمع‌آوری پلاستیک تفکیکی صورت پذیرفته است. تدوین استراتژی و برنامه بلندمدت ضرورتی انکار ناپذیر است و در صورت وجود مدیریت هدفمند شاهد افزایش چشمگیر ظرفیت بازیافت خواهیم بود.
ایجاد یک واحد بازیافت پیرولیز نیازمند مطالعات فراوان فنی و اقتصادی بوده و در این امر استفاده از تجارب دیگر کشورها در امر بازیافت ضروری است. پیرولیز ضایعات روشی است که پس از پروژه های مصرف دوباره و بازیافت مکانیکی مطرح می‌شود و هنگام تصمیم‌گیری در مورد ظرفیت باید از وجود دائمی خوراک مطمئن بود. همچنین سوددهی یا موجه بودن فرآیند وابستگی تام به قیمت نفت و فرآورده‌ها دارد. در نتیجه تصمیم‌گیری در مورد احداث یک واحد پیرولیز و به تبع آن در نظر گرفتن ظرفیت این واحد تابع عواملی گوناگونی است که باید با آینده نگری صورت پذیرد.

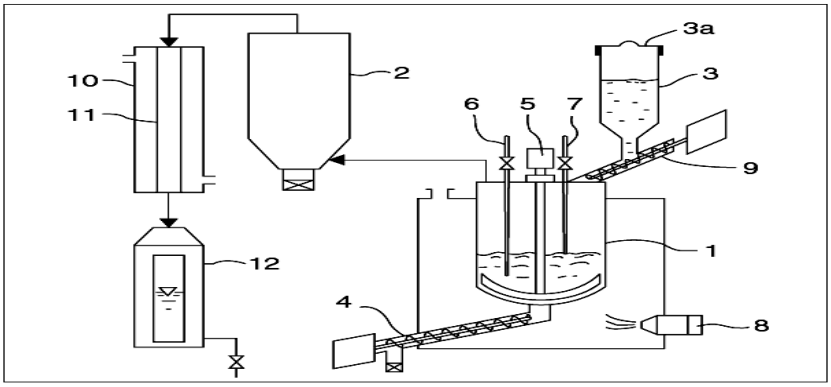
شکل‌ها و جدول



شکل۱- یک نمونه رآکتور منقطع آزمایشگاهی

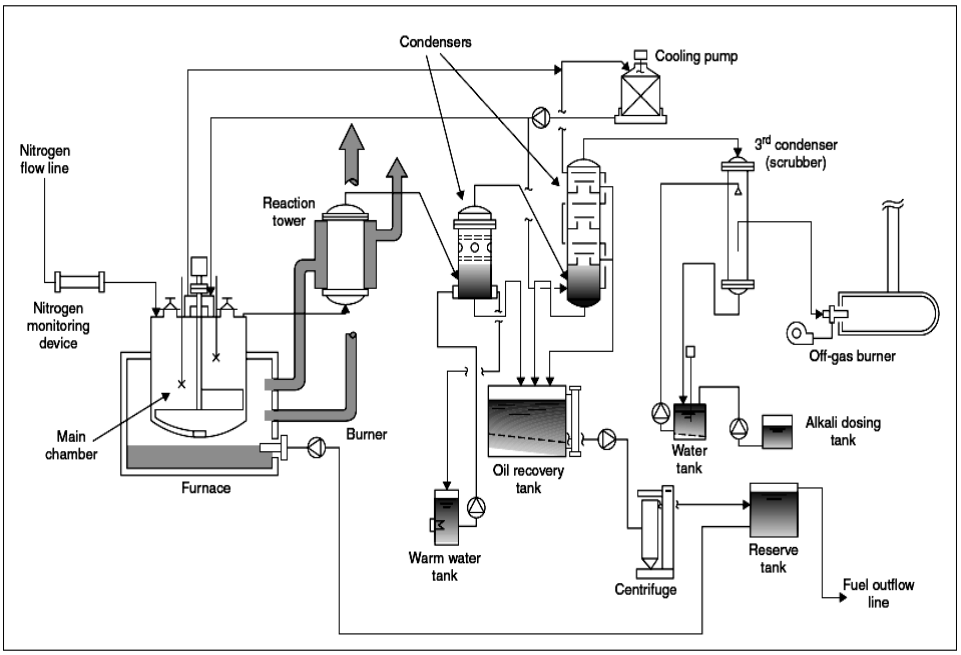
www.SID.ir

Archive of SID



شکل۲- نمونه ای از یک رآکتور پیوسته،

تـوضیحات: ۱- مخـزن پیرولیز با همـــــزن مرکزی ۲- محفظه‌ی کـاتالیست ۳- ورودی پلاستیک ۴- مته ی خارج کردن ضایعات جامد ۵- مــوتور همزن ۶- سنسور حداقل دما ۷- سنسور حداکثر دما ۸- مشعل کوره ۹- مته ورود مواد ۱۰- کندانسور با ژاکت سردکننده ۱۱- کندانسور ۱۲- مخزن بازآوری مایعات



شکل ۳- فلوشیت فرآیند ترموفیول

جدول۱- واحدهای نیمه‌صنعتی موجود در ژاپن با استفاده از فرآیند ترمو فیول

نوع رآکتور	نوع خوراک	محل احداث	زمان احداث
دو محفظه‌ای	مخلوط پلاستیک ها	توتائی	۲۰۰۲
دو محفظه‌ای	ضایعات پلاستیکی کشاورزی	اکیناوا	۲۰۰۳
تک محفظه‌ای	مخلوط پلاستیک ها	ناکاموتو	۲۰۰۴
دو محفظه‌ای	ضایعات صنعتی	واتانوکی	۱۹۹۳

www.SID.ir

Archive of SID

دو محفظه‌ای	پلی اتیلن (کابلی)	تی تای	۱۹۹۸
فرآیند اصلی	ضایعات صنعتی (بسته بندی)	ناباری	۲۰۰۴

مراجع

[1] R. Fekhringer , P.H. Bronner Flows of Plastics and their Possible Reuse in Austria, Proceedings 'Paradigm to Practice of Sustainability'. *Wuppertallnstitute for Climate, Environmentand Energy, Wuppertal Special*, 4, 272, 1997.
[2] D.S. Koson, S.E.Sawel,) *Municipal Solid Waste Incinerator Residues.* Amsterdam, NL: Elsevier South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) The SCAQMD Screening.,1997.
[3] An Introduction to Plastic Recycling, Plastic Waste Management Institute, http://www.pwmi.or.jp , Tokyo, 2004.
[4] J. Scheirs, W. Kaminsky, Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, John Wiley & Sons, 2006.
[5] Municipal Solid Waste in the United States: 2001 Facts and Figures, EPA Report EPA530-R-03-011, Oct. 2003.
[6] G. P. Huffman, and N. Shah, 'Feasibility Study for a Demonstration Plant for Liquefaction and Co processing of Waste Plastic and Tires', Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science, 2003.
[7] W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki, Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed, Elsevier, 2009.
[8] A. Marcilla et al., Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor, Appl Catalyst A: General, 2008.

www.SID.ir